

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-059048

(43)Date of publication of application : 25.02.1992

(51)Int.Cl.

B01J 23/40

B01J 35/10

C01B 3/40

(21)Application number : 02-162164

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER
TOYO ENG CORP

(22)Date of filing : 19.06.1990

(72)Inventor : NUMAGUCHI TORU
KIKUCHI KATSUTOSHI
OSAKI KOZO
YANARU HIDEAKI

(54) CATALYST FOR STEAM REFORMING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-efficiency catalyst capable of performing steam reforming without the addition of alkali metal elements, etc., by allowing a porous body of aluminum oxide having specific pore characteristics to hold noble metals.

CONSTITUTION: As a carrier for steam reforming catalyst, a porous body of aluminum oxide in which the volume of pores with 0.1-0.5 μ m pore diameter and the volume of pores with $\geq 0.5 \mu$ m pore diameter are regulated to ≥ 0.2 ml/g and ≥ 0.05 ml/g, respectively, and also impurity in ignition drying is regulated to ≥ 98 wt.% is used. Then, noble metals, such as ruthenium and rhodium, are incorporated into the above porous body by 0.3-5wt.% based on the weight of the whole catalyst. The resulting catalyst is highly active without the addition of alkali metal elements, etc., and reduced in the deterioration in activity due to carbon deposition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application-converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-59048

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月25日

B 01 J 23/40

M

8017-4G

35/10

3 0 1 A

2104-4G

C 01 B 3/40

9041-4G

審査請求 有 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 水蒸気改質用の触媒

⑯ 特 願 平2-162164

⑰ 出 願 平2(1990)6月19日

⑱ 発 明 者 沼 口 徹 千葉県千葉市小中台町435番地の1 稲毛スカイタウン7棟1002号

⑲ 発 明 者 菊 地 克 俊 千葉県千葉市高田町1066番地の8

⑲ 発 明 者 大 崎 功 三 千葉県船橋市大穴北3丁目3番3号

⑲ 発 明 者 矢 鳴 英 明 千葉県千葉市真砂5丁目27番14号

⑲ 出 願 人 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番22号

⑲ 出 願 人 東洋エンジニアリング株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑲ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

水蒸気改質用の触媒

2. 特許請求の範囲

1 孔径0.1乃至0.5 μm の範囲内の細孔容積が0.2 ml/g 以上であり、孔径0.5 μm 以上の細孔容積が0.05 ml/g 以上であり、かつ灼熱乾燥後の純度が98重量%以上である酸化アルミニウム多孔体に、ルテニウム、ロジウム、プラチナ及びパラジウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の貴金属を含有する溶液を含浸、乾燥させたのち焼成した、ルテニウム、ロジウム、プラチナ及びパラジウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の貴金属が触媒全体重量中に0.3乃至5重量%の範囲内において含有せしめられていることを特徴とする水蒸気改質用の触媒。

2 孔径0.5 μm 以上10 μm 以下の範囲内の細孔容積が0.05 ml/g 以上である請求項1記載の触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭化水素等を水蒸気改質して水素、一酸化炭素含有混合ガスを製造するために使用する触媒に関する。

(従来の技術とその課題)

炭化水素等の水蒸気改質用としてアルミナ、シリカなどの耐熱性担体を使用し、ニッケルを触媒活性の主成分とした触媒を使用することは既に知られている。しかしながら、これらの触媒は炭素析出を起こしやすくその活性が低下するという欠点を有している。このため、運転において水蒸気と炭化水素の比を反応に必要な値より過大にする必要があった。

(課題を解決するための手段)

斯かる欠点を解決する触媒として、出願人らは先に特願昭63-123221号において、 α -アルミナを主体とするアルミナ多孔体に酸化ニッケルを担持させた水蒸気改質触媒を提案したが、その後さらにこの系統の触媒について検討した。

即ち、このアルミナ多孔体の多孔体性状を変化せしめて触媒を種々試作し、触媒活性の精密な比較実験を行った。多孔体性状の変化は活性アルミナ多孔体の熱処理温度を変えることによりなされた。

その結果、 α -アルミナである高純度酸化アルミニウム多孔体であって、見掛け孔率50乃至80%、好ましくは50乃至70%の多孔組織体であり、孔径0.1乃至0.5 μm の範囲内の細孔容積が0.2 ml/g 以上であり、孔径0.5 μm 以上の細孔容積が0.05 ml/g 以上であり、成分中に酸化アルミニウムを98重量%以上含有する α -アルミナに、活性成分としてルテニウム、ロジウム、プラチナ、パラジウム等の貴金属成分を触媒全体重量中0.3乃至5重量%、好ましくは0.5乃至3重量%、特に好ましくは0.5乃至2重量%含有させた触媒が、本発明が目的とする炭化水素等の水蒸気改質に優れた性能を持つことを知った。なお、活性アルミナから α -アルミナへの転化温度は約1150~1200℃といわれるが、後

記実施例に用いた触媒担体を得る為の熱処理温度は1300±約40℃であった。この熱処理は好ましくは1200~1380℃、より好ましくは1250~1350℃の温度でなされる。一般にこれより低温では担体に小径細孔が多く表面積が大となり、逆にこれより高温では小径細孔が減じ表面積が小となり、本発明に適する担体が得難い。 α -アルミナに転化させる熱処理は空気に代表される酸化雰囲気で行う。

上記転化処理は、前後に適当な昇温、降温時間を与えて、転化に充分な時間、通常2~5時間、好ましくは3~4時間行われる。

また孔径0.1乃至0.5 μm の範囲内の細孔容積の上限、孔径0.5 μm 以上の細孔容積の上限は特にないが、夫々0.5 ml/g 以下、0.3 ml/g 以下であるのが、見掛け孔率を前記好ましい範囲内にして担体ひいては本発明触媒の圧縮強度を実用に耐える様にするのにとり好ましい。又、孔径0.5 μm 以上の細孔容積中、孔径0.5 μm 以上10 μm 以下のものが大部分又は全てで

- 3 -

あることが本発明の目的にとっては好ましい。

本発明の触媒はメタン等の低級炭化水素やライナフサ等の水蒸気による改質に好適だが、特に低級炭化水素に適する。

担体とする α -アルミナ多孔体へのルテニウム、ロジウム、プラチナ、パラジウム等の貴金属成分の付加の手段は、特に制限されるものではないが、貴金属成分が可及的に大なる表面積を以て α -アルミナ多孔体組織中に均質に分布されることが必要であり、周知手段である貴金属塩溶液への浸漬による方法が適当である。

例えば、前記性状を有する α -アルミナを塩化ルテニウムの水溶液に浸漬し、水溶液が多孔体中心部分まで浸透した後、自然乾燥し、次に常法により100~130℃程度において強制乾燥ののち、更に熱処理（焼成）を施すことにより本発明の触媒が得られる。

ここで、ルテニウムの場合の焼成温度は200℃以下が好ましい。又、ロジウムの場合の焼成温度は800~900℃が好ましい。又、その他の

貴金属成分を含む場合、酸性雰囲気例えば空气中焼成により、昇華等により金属成分が飛散しない温度以下としなければならない。

焼成時間は1~10時間が適当である。担持された貴金属が多い程、焼成温度が低い程、焼成時間を長くするとよい。

本発明の触媒は先の特願昭63-123221号と同様、ルテニウム又はロジウム等の貴金属が限定された細孔を有する担体に均一に分散されていることにより、アルカリ金属元素等の添加なしで従来品市販品に比べて炭素析出による活性低下が極めて小である。

本発明にはアルカリ金属元素等の添加は必須ではないが、これらの添加は本発明の目的を害さない範囲で行いうる。

〔実施例〕

以下に実施例をあげて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

孔径0.1乃至0.5 μm の細孔容積が0.22 ml/g 、孔径0.5 μm 以上10 μm 以下の細孔容積が0.07 ml/g の細孔構造を有する平均粒径5 nm の α -アルミナ多孔体を、塩化ルテニウム(RuCl_3)44 g を水に溶解し全量を1 L とした溶液に浸漬した後、一昼夜自然乾燥し、その後120 $^{\circ}\text{C}$ において6時間乾燥後、さらに加熱し、5乃至6時間かけて200 $^{\circ}\text{C}$ にし、この温度で3時間保持して焼成して本発明の触媒を得た。

この触媒はルテニウムを0.5重量%含有している。これを触媒Aと略記する。

比較例1

孔径0.1乃至0.5 μm の細孔容積が0.22 ml/g 、孔径0.5 μm 以上10 μm 以下の細孔容積が0.07 ml/g の細孔構造を有する平均粒径5 nm の α -アルミナ多孔体を、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)1.3 kg を水に溶解し全量を1 L とした溶液に浸漬した後、一昼夜自然乾燥し、その後120 $^{\circ}\text{C}$ において6時間乾燥後、さらに加熱し、5乃至6時間かけて850乃至900 $^{\circ}\text{C}$ にし、この温度

で3時間保持して焼成して、ニッケルを酸化ニッケルに換算して8.6重量%含有している触媒を得た。これを触媒Bと略記する。

上記触媒を夫々内径12.3 mm の反応管に充填した後、触媒層の温度を800 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて、水蒸気、メタンにて、水蒸気モル数とメタンが有する炭素数の比 $\text{S/C}=7.0$ 、空間速度 $\text{SVo}=1,000\text{h}^{-1}$ にて20時間還元した後、水蒸気改質実験に使用した。反応条件は、反応圧力 $P=0.2\text{kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、 $\text{SVo}=8,000\text{h}^{-1}$ として、メタンと水蒸気を反応管内に供給した。

反応生成物は冷却器、ガス計量器を経て得られ、ガスクロマトグラフィーによって分析された。この反応を継続して500時間実施した。表-1に他の反応条件と実験結果を示す。なお反応時間0は還元直後の反応開始時、アプローチ温度は反応系組成から算出される平衡温度と実測温度との差である。

- 7 -

表 - 1

触媒	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	S/C (-)	メタン水蒸気 改質アプロ チ温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応生成ガス組成(vol%)			
				H_2	CO	CO_2	CH_4
A	650	3.0	22	74.4	10.3	10.8	4.5
	650	1.5	28	66.8	12.5	7.3	13.4
B	650	3.0	15	74.8	10.6	10.7	3.9
	650	1.5	—	運転できず			

$\text{S/C}=3.0$ のマイルドな条件では、触媒A、触媒Bともほぼ同様の活性を示したが、 $\text{S/C}=1.5$ では触媒Bは炭素析出を起こし、反応層の差圧が上昇し、運転ができなくなった。これに対し、触媒Aは $\text{S/C}=3.0$ のときとほぼ同程度の高い活性を示した(ほぼ同程度のアプローチ温度)。

実施例2

実施例1で使用した触媒Aのn-ヘキサンに対する水蒸気改質活性を測定した。反応条件は、 $\text{S/C}=1.5$ 、反応圧力 $P=0.2\text{kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、 $\text{SVo}=12,000\text{h}^{-1}$ とした。表-2に実験結果を示す。メタン同様高い活性が示された。尚、触媒Bについて同様

- 8 -

の実験を試みたところ、炭素析出を起こし、触媒層の差圧が上昇し、運転ができなかった。

表 - 2

反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応生成ガス組成 (vol%)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
650	59.1	16.4	11.0	13.6


出願人代理人 古 谷 肇

- 9 -

- 10 -

特開平 4-59048(4)

手続補正書(自発)


平成2年7月 

特許庁長官 植松 敏 殿

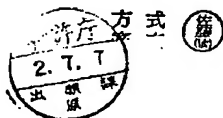
の後に「やRb, Sr, Y, Re, Os, Ce, ランタニ
ド系やアクチノイド系の元素」を加入

1. 事件の表示 02-162164
平成2年6月19日提出の特許願
2. 発明の名称
水蒸気改質用の触媒
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
財団法人 石油産業活性化センター
(外1名)

4. 代理人
東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号
日本橋TMビル

(6389) 弁理士 古 谷 啓 
☎ (03) 663-7808 (代)

5. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄
6. 補正の内容
(1) 明細書6頁13行「……アルカリ金属元素」



- 1 -

- 2 -